

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 368 031
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 89119133.0

(51)

Int. Cl.⁵: **C08G 18/70, C08G 18/58,**
C08G 18/00, C08G 18/08

(22)

Anmeldetag: 14.10.89

(30)

Priorität: 27.10.88 DE 3836598

(71)

Anmelder: **BAYER AG**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.05.90 Patentblatt 90/20

D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(72)

Erfinder: Müller, Hanns-Peter, Dr.
Weizenfeld 36
D-5060 Bergisch-Gladbach 2(DE)
Erfinder: **Ganster, Otto, Dr.**
Droste-Hülshoffstrasse 5
D-5068 Odenthal-Hahnenberg(DE)
Erfinder: **Luckas, Bruno**
Petersbergstrasse 4
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(54)

Reaktivsysteme und ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethankunststoffen.

(57)

Reaktivsysteme bestehend aus

a) einer lagerstabilen Mischung aus (i) einer Polyisocyanatkomponente und (ii) einer Epoxidkomponente, wobei die Lagerstabilität durch eine in Gegenwart eines Alkylierungsmittels durchgeführte Wärmebehandlung der Epoxidkomponente sichergestellt worden ist,

b) einer NCO-reaktiven Komponente, bestehend aus mindestens einer organischen Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen,

c) gegebenenfalls tertiären Aminen
und gegebenenfalls

d) weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen, ein Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls geschäumten, Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyurethankunststoffen durch Herstellung eines derartigen Reaktivsystems unter Abmischung der Einzelkomponenten und Erhitzen des Systems, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Formgebung, durch Wärmezufuhr und/oder unter Ausnutzung der Reaktionswärme auf mindestens 60° C.

EP 0 368 031 A1

Reaktivsysteme und ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethankunststoffen

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Reaktivsysteme, bestehend aus einer speziellen Polyisocyanatkomponente und einer Reaktivkomponente für diese Polyisocyanatkomponente, sowie Hilfs- und Zusatzstoffen, und ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyurethankunststoffen unter Verwendung dieser Reaktivsysteme.

5 Die Herstellung von Isocyanuratgruppen aufweisenden Kunststoffen ist seit Jahren bekannt und wird in vielfältiger Form technisch genutzt. So beschreibt beispielsweise die DE-OS 25 34 247 ein Verfahren zur Herstellung von Formteilen auf Basis von Isocyanuratmodifizierten Polyurethanen unter Verwendung von stark basischen Verbindungen wie beispielsweise Alkaliacetaten oder Alkaliphenolaten als Trimerisierungskatalysatoren. Mit diesen Katalysatoren sind Verfestigungszeiten von 0,75 bis 2 Minuten realisierbar. Für
10 längere Verfestigungszeiten, d.h. für oftmals erforderliche längere Topfzeiten der Reaktionsansätze ist dieses Verfahren nicht brauchbar, weil die basischen Katalysatoren dann in sehr geringen Mengen eingesetzt werden müßten, was zur Folge hat, daß saure Verunreinigungen wie sie in den Rohstoffen oder Zusatzmitteln vorliegen können durch Neutralisation des Katalysators den zeitlichen Ablauf der Verfestigungsreaktion völlig unkontrollierbar beeinflussen. Eine reproduzierbare Verarbeitung der Rohstoffe ist dann
15 nicht mehr möglich.

Die beispielsweise in DE-OS 1 809 391 als Trimerisierungskatalysatoren empfohlenen Mannichbasen erlauben zwar längere Topfzeiten, sind jedoch mit dem Nachteil behaftet, daß die Endaushärtung sehr langsam und oftmals unvollständig abläuft, was sich in schlechteren Wärmeeigenschaften der resultierenden Kunststoffen niederschlägt.

20 Es war die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe neue Reaktivsysteme zur Verfügung zu stellen, die zu hochwertigen, Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyurethanen ausreagieren, ohne mit den Nachteilen der Systeme des Standes der Technik behaftet zu sein. Dies bedeutet insbesondere, daß die Reaktivsysteme bei Raumtemperatur oder mäßig erhöhter Temperatur eine für die Bedürfnisse der Praxis ausreichend lange Topfzeit bei gleichzeitig kurzen Aushärtzeiten bei erhöhten Temperaturen aufweisen sollten.
25

Diese Aufgabe konnte durch die Bereitstellung der nachstehend näher beschriebenen erfindungsgemäßen Reaktivsysteme bzw. des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Isocyanurat-modifizierten Polyurethankunststoffen gelöst werden.

Gegenstand der Erfindung sind Reaktivsysteme bestehend aus

30 a) einer lagerstabilen Mischung aus (i) einer Polyisocyanatkomponente, bestehend aus mindestens einem organischen Polyisocyanat und (ii) einer Epoxidkomponente, bestehend aus mindestens einem organischen Epoxid, wobei die Lagerstabilität durch eine, gegebenenfalls in Gegenwart von mindestens einem Teil der Polyisocyanatkomponente (i) durchgeführte, Wärmebehandlung der Epoxidkomponente (ii) in Gegenwart eines Alkylierungsmittels sichergestellt worden ist, und wobei die Mengenverhältnisse der
35 Komponenten (i) und (ii) so gewählt werden, daß in 100 Gew.-Teilen der Komponente a) 0,005 bis 0,15 Mol an Epoxidgruppen vorliegen.

b) einer NCO-reaktiven Komponente, bestehend aus mindestens einer organischen Verbindung mit mindestens 2 gegenüber Isocyanatgruppen im Sinne einer Additionsreaktion reaktionsfähigen Gruppen, mit der Maßgabe, daß mindestens 10 Gew.-% der Komponente b) aus Verbindungen besteht, die ein über 2000
40 liegendes, aus der Funktionalität und dem Gehalt an NCO-reaktiven Gruppen berechenbares Molekulargewicht aufweisen, wobei die Menge der Komponente b) so gewählt wird, daß auf jede Isocyanatgruppe der Komponente a) 0,1 bis 0,9 gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Gruppen der Komponente b) entfallen,

c) gegebenenfalls tertiären Aminen, die in einer solchen Menge vorliegen, daß die Gesamtmischung
45 unter Einbeziehung der gegebenenfalls in der Komponente b) vorliegenden tertiären Aminstickstoffatome pro 100 g mindestens 0,005 Mol tertiären Aminstickstoff enthält und gegebenenfalls

d) weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls geschäumten,
50 Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyurethankunststoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Reaktivsystem bestehend aus

a) einer lagerstabilen Mischung aus (i) einer Polyisocyanatkomponente, bestehend aus mindestens einem organischen Polyisocyanat und (ii) einer Epoxidkomponente, bestehend aus mindestens einem organischen Epoxid, wobei die Lagerstabilität durch eine, gegebenenfalls in Gegenwart von mindestens einem Teil der Polyisocyanatkomponente (i) durchgeführte, Wärmebehandlung der Epoxidkomponente (ii)

in Gegenwart eines Alkylierungsmittels sichergestellt worden ist, und wobei die Mengenverhältnisse der Komponenten (i) und (ii) so gewählt werden, daß in 100 g der Komponente a) 0,005 bis 0,15 Mol an Epoxidgruppen vorliegen.

b) einer NCO-reaktiven Komponente, bestehend aus mindestens einer organischen Verbindung mit mindestens 2 gegenüber Isocyanatgruppen im Sinne einer Additionsreaktion reaktionsfähigen Gruppen, mit der Maßgabe, daß mindestens 10 Gew.-% der Komponente b) aus Verbindungen besteht, die ein über 2000 liegendes, aus der Funktionalität und dem Gehalt an NCO-reaktiven Gruppen berechenbares Molekulargewicht aufweisen, wobei die Menge der Komponente b) so gewählt wird, daß auf jede Isocyanatgruppe der Komponente a) 0,1 bis 0,9 gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Gruppen der Komponente b) entfallen,

c) gegebenenfalls tertiären Aminen, die in einer solchen Menge vorliegen, daß die Gesamtmischung unter Einbeziehung der gegebenenfalls in der Komponente b) vorliegenden tertiären Aminstickstoffatome pro 100 g mindestens 0,005 Mol tertiären Aminstickstoff enthält und gegebenenfalls

d) weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen durch Abmischung der Einzelkomponenten herstellt und anschließend, gegebenenfalls unter Formgebung, durch Wärmezufuhr und/oder unter Ausnutzung der Reaktionswärme der sofort ablaufenden Polyurethanbildungsreaktion auf mindestens 60° C erwärmt und die Aushärtung unter Trimerisierung eines Teils der im Ausgangsgemisch vorliegenden Isocyanatgruppen zu Ende führt.

Bei der Komponente a) der erfindungsgemäßen Reaktivsysteme handelt es sich um Gemische aus (i) einer Polyisocyanatkomponente und (ii) einer Epoxid-Komponente, wobei letztere durch eine Wärmebehandlung in Gegenwart eines Alkylierungsmittels so stabilisiert ist, daß eine Reaktion zwischen den Isocyanatgruppen und den Epoxidgruppen, beispielsweise im Sinne der US-PS 4 766 158, weitgehend unterbleibt.

Die Polyisocyanatkomponente (i) besteht aus mindestens einem organischen Polyisocyanat der aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Art. In Betracht kommen beispielsweise Hexamethylendiisocyanat, die isomeren Xylylendiisocyanate, 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan, 2,4- und/oder 2,6-Diisocyanatotoluol, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, dessen Gemische mit 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und gegebenenfalls geringen Mengen 2,2'-Diisocyanatodiphenylmethan und/oder mit seinen höheren Homologen. Derartige Gemische entstehen bekanntlich bei der an sich bekannten Phosgenierung von Anilin-Formaldehyd-Kondensaten. Ferner in Betracht kommen Urethan- und/oder Carbodiimid- und/oder Uretidion- und/oder Isocyanurat- und/oder Biuret-modifizierte Derivate dieser Polyisocyanate. Vorzugsweise handelt es sich bei der Polyisocyanatkomponente (i) um mindestens ein aromatisches Polyisocyanat. Besonders gut geeignet sind bei Raumtemperatur flüssige Polyisocyanate oder Polyisocyanatgemische der Diphenylmethanreihe oder bei Raumtemperatur flüssige Derivate dieser Polyisocyanate bzw. Polyisocyanatgemische. Die Polyisocyanatkomponente (i) weist im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 15 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 22 bis 32 Gew.-% auf.

Bei der Epoxid-Komponente (ii) handelt es sich um mindestens ein organisches Epoxid, d.h. vorzugsweise um mindestens eine organische Verbindung die pro Molekül 1 bis 4, insbesondere 1 bis 2 Epoxidgruppen bei einem Epoxidäquivalentgewicht von 70 bis 500, vorzugsweise 170 bis 220 aufweist. Geeignet sind Monoepoxide wie beispielsweise Phenoxypropylenoxid, Styroloxid oder Glycidalkohol oder höherfunktionelle Polyepoxide wie beispielsweise Polyglycidylether mehrwertiger Phenole, insbesondere von Bisphenol A; Polyepoxidverbindungen auf der Basis von aromatischen Aminen, insbesondere Bis(N-epoxypropyl)-anilin, N,N'-Dimethyl-N,N'-diepoxypropyl-4,4'-diaminodiphenylmethan und N-Diepoxypropyl-4-aminophenylglycidylether; Polyglycidylester aus cycloaliphatischen Dicarbonsäuren, insbesondere Hexahydrophthalsäurediglycidylester und Polyepoxide aus dem Umsetzungsprodukt von n Molen Hexahydrophthalsäureanhydrid und 1 Mol eines Polyols mit n Hydroxylgruppen (n = ganze Zahl von 2-6), insbesondere 3 Mol Hexahydrophthalsäureanhydrid und einem Mol 1,1,1-Trimethylolpropan.

Die Epoxide (ii) liegen in den erfindungsgemäßen Komponenten a) in bezüglich ihrer Reaktivität gegenüber Isocyanatgruppen inhibierter, d.h. in stabiler Form vor. Diese Stabilisierung der Epoxide erfolgt mittels einer Wärmebehandlung bei 30 bis 150° C, vorzugsweise 80 bis 130° C in Gegenwart eines Alkylierungsmittels, welches im allgemeinen in einer Menge von 0,005 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Epoxids, eingesetzt wird. Die Wärmebehandlung erfolgt im allgemeinen während eines Zeitraums von 15 bis 60 Minuten und kann sowohl in Abwesenheit der Polyisocyanatkomponente (i) als auch in Gegenwart zumindest eines Teils dieser Komponente stattfinden. Dies bedeutet, daß die Zugabe des Alkylierungsmittels und auch die anschließende Wärmebehandlung sowohl vor der Vereinigung des Epoxids mit dem Polyisocyanat als auch nach erfolgter Abmischung des Epoxids mit zumindest einem Teil des Polyisocyanats stattfinden können.

Geeignete Alkylierungsmittel sind beispielsweise Methyljodid, Dimethylsulfat oder vorzugsweise Sulfonsäurealkylester des Molekulargewichtsbereichs 110 bis 250 mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest. Hierzu gehören sowohl aliphatische Sulfonsäurealkylester wie n-Butansulfonsäuremethylester, n-Perfluorbutansulfonsäuremethylester, n-Hexansulfonsäureethylester als auch aromatische Sulfonsäurealkylester wie

5 Benzolsulfonsäuremethylester, -ethylester oder -n-butylester, p-Toluolsulfonsäuremethylester, -ethylester oder -m-butylester, 1-Naphthalinsulfonsäuremethylester, 3-Nitrobenzolsulfonsäuremethylester oder 2-Naphthalinsulfonsäuremethylester. Die beispielhaft genannten aromatischen Sulfonsäureester sind bevorzugt. Besonders bevorzugt wird p-Toluolsulfonsäuremethylester verwendet.

Im übrigen liegen in der Komponente a) die Epoxide (ii) in einer solchen Menge vor, daß auf 100 g der

10 Komponente a) 0,005 bis 0,15, vorzugsweise 0,01 bis 0,05 Mol Epoxidgruppen entfallen.

Bei der Komponente b) der erfindungsgemäßen Systeme handelt es sich um mindestens eine organische Verbindung des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 12 000, vorzugsweise 62 bis 6000 mit 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4 gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen, vorzugsweise aromatischen primären Aminogruppen oder Hydroxylgruppen, besonders bevorzugt aliphatischen Hydroxylgruppen, mit der Maßgabe, daß mindestens 10 Gew.-% der Komponente b) aus derartigen Verbindungen mit

15 einem über 2000 liegenden Molekulargewicht bestehen, wobei das Molekulargewicht aus der Funktionalität und dem Gehalt an gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen errechenbar ist.

Als Komponente b) oder Teil der Komponente b) eignen sich sowohl niedermolekulare mehrwertige Alkohole (Molekulargewichtsbereich 62 bis 400) wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,4-Dihydroxybutan, 1,6-Dihydroxyhexan, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit oder Saccharose, als auch höhermolekulare Polyhydroxylverbindungen (Molekulargewichtsbereich 400 bis 12 000, vorzugsweise 400 bis 6000) wie

20 beispielsweise Polyhydroxypolyether der aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Art wie sie durch Alkoxylierung von geeigneten Startermolekülen wie den beispielhaft genannten mehrwertigen Alkoholen oder auch von Ammoniak oder Aminen wie Ethylendiamin, Hexamethyldiamin, 2,4-Diaminotoluol, Anilin, oder Aminoalkoholen wie Aminoethanol unter Verwendung von Propylenoxid und/oder Ethylenoxid in

25 beliebiger Reihenfolge dieser Alkylenoxide in an sich bekannter Weise zugänglich sind. Ferner geeignet sind Polyesterpolyole, wie sie durch Umsetzung der beispielhaft genannten niedermolekularen Alkohole mit mehrwertigen Carbonsäuren wie Adipinsäure, Phthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure oder den Anhydriden dieser Säuren in an sich bekannter Weise zugänglich sind.

Ebenfalls geeignet sind solche höhermolekularen Polyhydroxypolyether, in denen hochmolekulare Polyaddukte bzw. Polykondensate oder Polymerisate in feindisperser, gelöster oder aufgepfropfter Form vorliegen. Derartige modifizierte Polyhydroxylverbindungen werden z.B. erhalten, wenn man Polyadditionsreaktionen (z.B. Umsetzungen zwischen Polyisocyanaten und aminofunktionellen Verbindungen) bzw. Polykondensationsreaktionen (z.B. zwischen Formaldehyd und Phenolen und/oder Aminen) in situ in den

30 Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen ablaufen läßt. Derartige Verfahren sind beispielsweise in DE-AS 1 168 075 und 1 260 142, sowie DE-OS 2 324 134, 2 423 984, 2 512 385, 2 513 815, 2 550 796, 2 550 797, 2 550 833, 2 550 862, 2 633 293 und 2 639 254 beschrieben. Es ist aber auch möglich, gemäß US-PS 3 869 413 bzw. DE-OS 2 550 860 eine fertige wäßrige Polymerdispersion mit einer Polyhydroxylverbindung zu vermischen und anschließend aus dem Gemisch das Wasser zu entfernen.

Auch durch Vinylpolymerisate modifizierte Polyhydroxylverbindungen, wie sie z.B. durch Polymerisation von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart von Polyethern (US-Patentschriften 3 383 351, 3 304 273, 3 523 093, 3 110 695; DE-Auslegeschriften 1 152 536) oder Polycarbonatpolyolen (DE-Patentschrift 1 769 795; US-Patentschrift 3 637 909) erhalten werden, sind für das erfindungsgemäße Verfahren als Komponente b) geeignet. Bei Verwendung von Polyetherpolyolen, welche gemäß DE-OS 2 442 101, 2 644 922 und 2 646

45 141 durch Pfropfpolymerisation mit Vinylphosphonsäureestern sowie gegebenenfalls (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamid oder OH-funktionellen (Meth)acrylsäureestern modifiziert wurden, erhält man Kunststoffe von besonderer Flammwidrigkeit.

Vertreter der genannten erfindungsgemäß als Verbindungen b) zu verwendenden Verbindungen sind z.B. in High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", verfaßt von Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, Band I, 1962, Seiten 32-42 und Seiten 44-54 und Band II, 1964, Seiten 5-6 und 198-199, sowie im Kunststoff-Handbuch, Band VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, z.B. auf den Seiten 45-71, beschrieben.

50

Ferner als Komponente b) bzw. als Teil der Komponente b) geeignet sind endständige aromatische primäre Aminogruppen aufweisende Polyetherpolyamine wie sie beispielsweise gemäß den in EP-A-79 536, DE-OS 2 948 419, DE-OS 2 019 432, DE-OS 2 619 840, US-PS 3 808 250, US-PS 3 975 426 oder US-PS 4 016 143 beschriebenen Verfahren zugänglich sind.

55

Im übrigen kann die Komponente b), den oben gemachten Ausführungen entsprechend, auch niedermolekulare aromatische Diamine als Abmischkomponente enthalten. Bevorzugt sind dabei aromatische

Diamine wie 1,4-Diaminobenzol, 2,4-Diaminotoluol, 2,4'- und/oder 4,4'-Diaminodiphenylmethan oder vorzugsweise solche Diamine die zumindest in jeweils einer ortho-Stellung zu den Aminogruppen einen Alkylsubstituenten aufweisen, insbesondere um solche, die in ortho-Stellung zu der ersten Aminogruppe mindestens einen Alkylsubstituenten und in ortho-Stellung zur zweiten Aminogruppen zwei Alkylsubstituenten mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen aufweisen, besonders bevorzugt um solche, die in jeweils mindestens einer ortho-Stellung zu den Aminogruppen einen Ethyl-, n-Propyl- und/oder Isopropylsubstituenten und gegebenenfalls in weiteren ortho-Stellungen zu den Aminogruppen Methylsubstituenten aufweisen. Zu diesen bevorzugten bzw. besonders bevorzugten Diaminen gehören 2,4-Diaminomesitylen, 1,3,5-Triethyl-2,4-diaminobenzol, 1,3,5-Triisopropyl-2,4-diaminobenzol, 1-Methyl-3,5-diethyl-2,4-diaminobenzol, dessen technischen Gemische mit 1-Methyl-3,5-diethyl-2,6-diaminobenzol, 4,6-Dimethyl-2-ethyl-1,3-diaminobenzol, 3,5,3',5'-Tetraethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 3,5,3',5'-Tetraisopropyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 3,5-Diethyl-3',5'-diisopropyl-4,4'-diaminodiphenylmethan. Beliebige Gemische derartiger aromatischer Diamine können ebenfalls eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt besteht die Komponente b) jedoch ausschließlich aus Polyolen der beispielhaft genannten Art des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 6000 und einer Hydroxylfunktionalität von 2 bis 3.

Die Komponente b) liegt in den erfindungsgemäßen Systemen in einer solchen Menge vor, daß auf jede Isocyanatgruppe der Komponente a) 0,1 bis 0,9, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Gruppen der Komponente b) entfallen.

Bei der Komponente c) handelt es sich um tertiäre Amine, die vorzugsweise keine gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen und ein Molekulargewicht von 101 bis 250 aufweisen. In Betracht kommen insbesondere die an sich bekannten tert. Aminkatalysatoren der Polyurethanchemie wie beispielsweise Triethylamin, Tributylamin, N-Methyl-morpholin, N-Ethylmorpholin, N-Cocmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin, 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan, N-Methyl-N'-dimethylamino-ethylpiperazin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-butandiamin, 1-cyanoethyl-2-phenylimidazol, 1,2-Dimethylimidazol oder 2-Methylimidazol. Zu den bevorzugten tert. Aminen gehören N,N-Dimethylbenzylamin oder die Verbindungen der Formeln



wobei die letztgenannten beiden Verbindungen besonders bevorzugt sind, da sie unter den Bedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht flüchtig und weitgehend geruchlos sind.

Die tert. Amine c) liegen in den erfindungsgemäßen Systemen in einer solchen Menge vor, daß deren Gehalt an tert. Aminstickstoffatomen unter Einbeziehung der gegebenenfalls in der Komponente b) vorliegenden tert. Aminstickstoffatome bei mindestens 0,005 Mol/100 g, vorzugsweise mindestens 0,01 Mol/100 g des gesamten Reaktionsgemischs (Summe der Komponenten a) bis d)) liegt. Vorzugsweise werden jedoch die tert. Amine c) auch bei Vorliegen einer innerhalb der genannten Bereiche liegenden Menge an tert. Aminstickstoffatomen in der Komponente b) zusätzlich mitverwendet und zwar in einer solchen Menge, die einem Gehalt der Systeme (Summe der Komponenten a) bis d)) an tert. Aminstickstoff, herrührend von der Komponente c), von 0,005 bis 0,15 Mol/100 g entspricht.

Zu den gegebenenfalls mitzuverwendenden Hilfs- und Zusatzstoffen d) gehören beispielsweise Treibmittel, ober flächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren sowie interne Formtrennmittel.

Geeignete Treibmittel sind beispielsweise Wasser, Methylenchlorid, Monofluortrichlormethan, Dichlordifluormethan, Chlordifluormethan oder auch inerte Gase wie beispielsweise Stickstoff, Luft oder Kohlendioxid.

Bei Verwendung von derartigen inerten Gasen erfolgt die "Gasbeladung" des Reaktionsgemisches dergestalt, daß man dem Gemisch aus den Komponenten b) bis d) mittels einer Venturidüse oder mittels eines Hohlrührers (gemäß DE-OS 3 244 037) das Gas in einer Menge von im allgemeinen von mindestens 10 Vol.-%, vorzugsweise im allgemeinen von mindestens 20 Vol.-% (bezogen auf Normaldruck) einverleibt.

Als oberflächenaktive Substanzen kommen Verbindungen in Betracht, welche zur Unterstützung der Homogenisierung der Ausgangsstoffe dienen. Genannt seien beispielsweise die Natriumsalze von Fettsäuren sowie Salze von Fettsäuren mit Aminen, z.B. ölsäures Diethylamin oder stearinsäures Diethanolamin.

Als Schaumstabilisatoren kommen vor allem wasserlösliche Polyethersiloxane in Frage. Diese Verbindungen sind im allgemeinen so aufgebaut, daß ein Copolymerisat aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit einem Polydimethylsiloxanrest verbunden ist. Derartige Schaumstabilisatoren sind z.B. in der US-PS 2 764 565 beschrieben.

Die Menge der gegebenenfalls mitzuverwendenden Treibmittel, oberflächenaktiven Substanzen und Schaumstabilisatoren liegt im allgemeinen unterhalb 15, vorzugsweise bei maximal 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis d).

Zu den gegebenenfalls mitzuverwendenden Hilfsmittel d) gehören auch die an sich bekannten inneren Formtrennmittel, wie sie beispielsweise in DE-OS 1 953 637 (= US-PS 3 726 952), DE-OS 2 121 670 (= GB-PS 1 365 215), DE-OS 2 431 968 (= US-PS 4 098 731) bzw. in DE-OS 2 404 310 (= US-PS 4 058 492) beschrieben sind. Bevorzugte Trennmittel sind die mindestens 25 aliphatische Kohlenstoffatome aufweisenden Salze von Fettsäuren mit mindestens 12 aliphatischen Kohlenstoffatomen und primären Mono-, Di- oder Polyaminen mit zwei und mehr Kohlenstoffatomen oder Amid- oder Estergruppen aufweisenden Aminen, die mindestens eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe besitzen, gesättigte und/oder ungesättigte COOH- und/oder OH-Gruppen aufweisende Ester von mono- und/oder polyfunktionellen Carbonsäuren und polyfunktionellen Alkoholen mit Hydroxyl- oder Säurezahlen von mindestens 5, esterartige Umsetzungsprodukte aus Ricinolsäure und langkettigen Fettsäuren, Salze aus Carbonsäuren und tertiären Aminen sowie natürliche und/oder synthetische Öle, Fette oder Wachse.

Besonders bevorzugt sind das Ölsäure- oder Tallölfettsäuresalz des amidgruppenhaltigen Amins, das durch Umsetzung von N-Dimethylaminopropylamin mit Ölsäure oder Tallölfettsäure erhalten worden ist bzw. das Salz aus 2 Mol Ölsäure und 1 Mol 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan.

Neben diesen beispielhaft genannten, bevorzugt einzusetzenden Trennmitteln können prinzipiell beim erfindungsgemäßen Verfahren auch andere an sich bekannte Trennmittel des Standes der Technik allein oder im Gemisch mit den bevorzugten, beispielhaft genannten Trennmitteln eingesetzt werden. Zu diesen weiterhin geeigneten Trennmitteln gehören beispielsweise die Umsetzungsprodukte aus Fettsäureestern und Polyisocyanaten gemäß DE-AS 2 307 589, die Umsetzungsprodukte aus reaktionsfähige Wasserstoffatome aufweisenden Polysiloxanen mit Mono- und/oder Polyisocyanaten gemäß DE-OS 2 356 692 (= US-PS 4 033 912), Ester von Hydroxymethylgruppen aufweisenden Polysiloxanen mit Mono- und/oder Polycarbonsäuren gemäß DE-OS 2 363 452 (= US-PS 4 024 090) und Salze aus Aminogruppen enthaltenden Polysiloxanen und Fettsäuren gemäß DE-OS 2 427 273 oder DE-OS 2 431 968 (US-PS 4 098 731).

Die genannten internen Formtrennmittel werden, falls überhaupt, in einer Menge von insgesamt bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 6 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Reaktionsgemisch, eingesetzt.

Weitere, gegebenenfalls mitzuverwendende Zusatzstoffe d) sind beispielsweise Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente und Flammenschutzmittel.

Als Füllstoffe, insbesondere verstärkend wirkende Füllstoffe, seien beispielhaft genannt: silikatische Minerale, beispielsweise Schichtsilikate wie Antigorit, Serpentin, Hornblenden, Amphibole, Chrysotil, Talkum; Metalloxide wie Kaolin, Aluminiumoxide, Titanoxide und Eisenoxide, Metallsalze wie Kreide, Schwefel und anorganische Pigmente, wie Cadmiumsulfid, Zinksulfid sowie Glas, Asbestmehl u.a. Vorzugsweise verwendet werden natürliche und synthetische faserförmige Materialien wie Asbest, Wollastonit und insbesondere Glasfasern verschiedener Länge, die gegebenenfalls geschlichtet sein können.

Füllstoffe können einzeln oder als Gemisch verwendet werden.

Die Füllstoffe werden, falls überhaupt, der Reaktionsmischung vorteilhafterweise in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten a) bis d), zugegeben.

Geeignete Flammenschutzmittel sind beispielsweise Trikresylphosphat, Tris-2-chlorethylphosphat, Trischlorpropylphosphat und Tris-2,3-dibrompropylphosphat.

Außer den bereits genannten halogensubstituierten Phosphaten können auch anorganische Flammenschutzmittel wie Aluminiumoxidhydrat, Ammoniumpolyphosphat und Calciumsulfat verwendet werden. Im allgemeinen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, bis zu 25 Gew.-% der genannten Flammenschutzmittel, bezogen auf die Summe der Komponenten a) bis d) zu verwenden.

Nähere Angaben über die üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe sind der Fachliteratur, beispielsweise der

Monographie von J.H. Saunders und K.C. Frisch "High Polymers" Band XVI, Polyurethanes, Teil 2 und , Verlag Interscience Publishers 1962 bzw. 1964, zu entnehmen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Reaktivsysteme werden die Komponenten a) bis d) bei einer unterhalb 60 ° C, vorzugsweise unter 40 ° C liegenden Temperatur miteinander vermischt. Hierbei ist es im Falle von langsam reagierenden Gemischen möglich, alle Einzelkomponenten mit Hand zu vermischen und diese Mischung anschließend zu vergießen. Bevorzugt ist jedoch eine Arbeitsweise, bei welcher man die Polyisocyanatkomponente a) mit einem vorab hergestellten Gemisch der Polyolkomponente b) mit der Aminkomponente c) vermischt, wobei die gegebenenfalls mitverwendeten Hilfs- und Zusatzstoffe d) sowohl der Komponente a) als auch dem Gemisch der Komponenten b) und c) zugemischt werden können (falls sie mit dem jeweiligen Komponenten verträglich sind) oder auch separat dem Gemisch zudosiert werden können.

Die erhaltenen, erfindungsgemäßen Reaktivsysteme weisen unterhalb 60 ° C eine Topfzeit von bis 120 Minuten auf, da die sofort einsetzende Polyurethan-Bildungsreaktion zunächst zu keiner Verfestigung, in vielen Fällen nicht einmal zu einer nennenswerten Viskositätserhöhung sondern lediglich zu einer Temperaturerhöhung führt. Erst nach Überschreiten der Temperatur von ca. 60 ° C aufgrund der Reaktionswärme und/oder durch Beheizen des Systems erfolgt eine deutliche Beschleunigung der Verfestigungsreaktion aufgrund der einsetzenden Trimerisierung der überschüssigen Isocyanatgruppen. Die erfindungsgemäßen Systeme eignen sich daher insbesondere zur Herstellung von Formkörpern, wobei die vergleichsweise lange Topf- und Gießzeit bei gleichzeitig vergleichsweise kurzer Formstandzeit die besonders hervorzuhebenden Merkmale darstellen,

Die erfindungsgemäßen Reaktivsysteme können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu massiven oder auch geschäumten Gießkörpern oder Formteilen verarbeitet werden. Isolierstege für Fensterprofile, Rollen, Walzen, Kegelkugeln, Kegel, Filterplatten, Gehäuse, Paletten sind Beispiele für mögliche Anwendungen der resultierenden Materialien. Da problemlos sehr große Wandstärken realisiert werden können, bieten sich diese Materialien auch zur Herstellung dicker Platten an, die in geschäumter Form - im Dichtebereich 400 - 800 kg/m³ - als Modellbauplatten Verwendung finden können.

Beispiele

Im Falle der nachstehenden erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 9 bestand die Komponente I jeweils aus einer erfindungsgemäßen "Polyisocyanatkomponente a)", die jeweils durch Abmischung eines Polyisocyanat/Epoxid-Gemischs (Zubereitung 1 bzw. 2) mit einem weiteren Polyisocyanat (Polyisocyanat A) hergestellt worden ist. Die Komponente II der erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 9 bestand jeweils aus einem Gemisch von erfindungswesentlichen Komponenten b) und c). Die Vermischung der Komponenten I und II erfolgte jeweils durch Rührwerksvermischung.

Die Verfestigungszeit der Reaktionsmischung wurde für Tabelle 1 als Zeit bis zum Beginn der Verfestigung in einem Pappbecher (Durchmesser 9 cm, Höhe: 14 cm, Füllmenge: 250 g) bestimmt, wobei die angegebene Temperatur (RT bzw. 40 ° C) sich auf die Anfangstemperatur bezieht. Die in Tabelle 2 angegebene Reaktivität bezieht sich auf den Verfestigungszeitpunkt der auf eine temperierte Metallplatte ausgegossenen Reaktionsmischung.

Die in Tabelle 1 dargestellten Beispiele 1 bis 6 zeigen die Wirkung unterschiedlicher Epoxide (1- und 2-funktionell) sowie unterschiedlicher Epoxid-Konzentrationen.

In Tabelle 2 zeigt der Vergleich der Beispiele (7), (8) und (9) den Einfluß einer geringen Menge einer sauren Verunreinigung (Dibutylphosphat). Die nicht erfindungsgemäßen Vergleichsbeispiele 10 und 11 zeigen, daß nur mit außerordentlich niedrigen Konzentrationen von Kaliumacetat als Katalysator annähernd mit dem erfindungsgemäßen Verfahren vergleichbare offene Zeiten erhalten werden (vgl. Beispiele 7, 10, 11 bei 50 bis 70 ° C). Jedoch ist bei der Kaliumacetat-Katalyse der Temperatureinfluß auf die Reaktivität sehr viel größer, so daß diese nicht erfindungsgemäße Arbeitsweise sehr viel größere Anforderungen an die Temperaturkonstanz der Reaktionsmischung stellt. Das nicht erfindungsgemäße Vergleichsbeispiel 13 zeigt, daß bei einer Erhöhung der Konzentration des nicht erfindungsgemäßen Katalysators (Kaliumacetat) völlig unzureichende, da viel zu kurze, Topfzeiten resultieren.

Der entscheidende Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens wird jedoch bei Betrachtung des Vergleichsbeispiels 12 zusammen mit den Beispielen 8 und 9 sichtbar: Selbst äußerst geringe Mengen des als saure Verunreinigung zugegebenen Dibutylphosphorsäureesters verhindern die Verfestigung der mit Kaliumacetat katalysierten Mischung. Die erfindungsgemäße Mischung dagegen verändert ihre Reaktivität nur in einem viel geringeren Ausmaß.

Verwendete RohstoffeZubereitung 1:

- 5 1000 g Carbodiimid-modifiziertes 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, NCO-Gehalt: 30 Gew.-%.
 680 g Phenoxypropylenoxid
 Die Mischung aus diesen beiden Komponenten wird mit 1 g p-Toluolsulfonsäuremethylester versetzt.
 Anschließend wird das so erhaltene Gemisch während eines Zeitraums von 30 Min. auf 120 °C erhitzt.
 10 NCO-Gehalt: 17,0 Gew.-%
 Viskosität (25 °C): 19 mPa.s

Zubereitung 2:

- 15 1000 g des carbodiimidisierten Diisocyanats gemäß Zubereitung 1.
 680 g des Diglycidylethers von Bisphenol A.
 Die Stabilisierung erfolgt auf die gleiche Weise wie im Fall der Zubereitung 1.
 NCO-Gehalt: 17,0 Gew.-%.
 20 Viskosität (25 °C): 400 mPa.s

Polyisocyanat A:

- 25 Semiprepolymer aus 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und Tripropylenglykol.
 NCO-Gehalt: 23 Gew.-%
 Viskosität (25 °C): 700 mPa.s

Polyol 1:

- 30 Polyetherpolyol der OH-Zahl 35, hergestellt durch Propoxylierung von Trimethylolpropan und anschließende Ethoxylierung des Propoxylierungsprodukts (PO:EO-Gewichtsverhältnis = 82,5:17,5).

Polyol 2:

- 35 Polyetherpolyol der OH-Zahl 150, hergestellt durch Propoxylierung von Propylenglykol und anschließende Ethoxylierung des Propoxylierungsprodukts (PO:EO-Gewichtsverhältnis = 87:13).

Tabelle 1

40

45

50

55

Beispiele	1	2	3	4	5	6	
Komponente I							
Polyisocyanat A	115	115	104	115	115	104	Gew.-Teile
Zubereitung 1	/	/	/	20	20	36	Gew.-Teile
Zubereitung 2	20	20	36	/	/	/	Gew.-Teile
Komponente II							
Polyol 1	100	100	100	100	100	100	Gew.-Teile
Polyol 2	10	10	10	10	10	10	Gew.-Teile
Dimethylbenzylamin	2	5	5	2	5	5	Gew.-Teile
Ausgangstemp.:							
RT, Verfestigungszeit	21	10	8	18	10	8	Min.
40 °C, Verfestigungszeit:	9	4	4	8	4	4	Min.

Tabelle 2

5	Beispiele		7	8	9	10	11	12	13	
	Komponente 1								Gew.-Teile	
10	Polyisocyanat A		115	115	115	135	135	135	135	Gew.-Teile
	Zubereitung 2		20	20	20	-	-	-	-	Gew.-Teile
	Dibutylphosphat		-	0,08	0,16	-	-	0,08	-	Gew.-Teile
	Komponente 2									
15	Polyol 1		100	100	100	100	100	100	100	Gew.-Teile
	Polyol 2		10	10	10	10	10	10	10	Gew.-Teile
	Dimethylbenzylamin		5	5	5	-	-	-	-	Gew.-Teile
	Kaliumacetat		-	-	-	0,075	0,038	0,038	0,3	Gew.-Teile
15	Temperatur der beheizten Platte (°C)		Aushärtung nach:							
20		140	50"	1'	1'30"	-	-	12'	-	
		130	-	1'15"	1'50"	-	-	-	-	
		120	50"	1'45"	2'	-	-	30'	-	
		110	-	2'30"	2'20"	-	27"	-	-	
		100	1'15"	3'10"	3'20"	15"	37"	-	3"	
		90	2'10"	4'30"	5'	35"	50"	-	8"	
		80	3'30"	7'30"	7'30"	50"	1'10"	-	12"	
		70	4'30"	10'30"	12'	1'20"	4'50"	-	22"	
25		60	10'	16'	28'	7'50"	11'30"	-	50"	
		50	16'	-	-	10'	25'	-	125"	

Ansprüche

1. Reaktivsysteme bestehend aus

a) einer lagerstabilen Mischung aus (i) einer Polyisocyanatkomponente, bestehend aus mindestens einem organischen Polyisocyanat und (ii) einer Epoxidkomponente, bestehend aus mindestens einem organischen Epoxid, wobei die Lagerstabilität durch eine, gegebenenfalls in Gegenwart von mindestens einem Teil der Polyisocyanatkomponente (i) durchgeführte, Wärmebehandlung der Epoxidkomponente (ii) in Gegenwart eines Alkylierungsmittels sichergestellt worden ist, und wobei die Mengenverhältnisse der Komponenten (i) und (ii) so gewählt werden, daß in 100 g der Komponente a) 0,005 bis 0,15 Mol an Epoxidgruppen vorliegen,

b) einer NCO-reaktiven Komponente, bestehend aus mindestens einer organischen Verbindung mit mindestens 2 gegenüber Isocyanatgruppen im Sinne einer Additionsreaktion reaktionsfähigen Gruppen, mit der Maßgabe, daß mindestens 10 Gew.-% der Komponente b) aus Verbindungen besteht, die ein über 2000 liegendes, aus der Funktionalität und dem Gehalt an NCO-reaktiven Gruppen berechenbares Molekulargewicht aufweisen, wobei die Menge der Komponente b) so gewählt wird, daß auf jede Isocyanatgruppe der Komponente a) 0,1 bis 0,9 gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Gruppen der Komponente b) entfallen,

c) gegebenenfalls tertiären Aminen, die in einer solchen Menge vorliegen, daß die Gesamtmischung unter Einbeziehung der gegebenenfalls in der Komponente b) vorliegenden tertiären Aminstickstoffatome pro 100 g mindestens 0,005 Mol tertiären Aminstickstoff enthält und gegebenenfalls

d) weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen.

2. Reaktivsysteme gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in der Komponente a) vorliegende Polyisocyanatkomponente (i) ein bei Raumtemperatur flüssiges Polyisocyanat oder Polyisocyanatgemisch der Diphenylmethanreihe oder ein bei Raumtemperatur flüssiges Derivat eines derartigen Polyisocyanats bzw. Polyisocyanatgemischs darstellt.

3. Reaktivsysteme gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente b) aus mindestens einer organischen Polyhydroxylverbindung mit einer Hydroxylfunktionalität von 2 bis 4 und einem Molekulargewicht von 62 bis 12 000 besteht.

5 4. Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls geschäumten, Isocyanatgruppen aufweisenden Polyurethankunststoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Reaktivsystem bestehend aus

a) einer lagerstabilen Mischung aus (i) einer Polyisocyanatkomponente, bestehend aus mindestens einem organischen Polyisocyanat und (ii) einer Epoxidkomponente, bestehend aus mindestens einem organischen Epoxid, wobei die Lagerstabilität durch eine, gegebenenfalls in Gegenwart von mindestens einem Teil der Polyisocyanatkomponente (i) durchgeführte, Wärmebehandlung der Epoxidkomponente (ii) 10 in Gegenwart eines Alkylierungsmittels sichergestellt worden ist, und wobei die Mengenverhältnisse der Komponenten (i) und (ii) so gewählt werden, daß in 100 g der Komponente a) 0,005 bis 0,15 Mol an Epoxidgruppen vorliegen,

b) einer NCO-reaktiven Komponente, bestehend aus mindestens einer organischen Verbindung mit mindestens 2 gegenüber Isocyanatgruppen im Sinne einer Additionsreaktion reaktionsfähigen Gruppen, mit der Maßgabe, daß mindestens 10 Gew.-% der Komponente b) aus Verbindungen besteht, die ein über 2000 15 liegendes, aus der Funktionalität und dem Gehalt an NCO-reaktiven Gruppen berechenbares Molekulargewicht aufweisen, wobei die Menge der Komponente b) so gewählt wird, daß auf jede Isocyanatgruppe der Komponente a) 0,1 bis 0,9 gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Gruppen der Komponente b) entfallen,

20 c) gegebenenfalls tertiären Aminen, die in einer solchen Menge vorliegen, daß die Gesamtmischung unter Einbeziehung der gegebenenfalls in der Komponente b) vorliegenden tertiären Aminstickstoffatome pro 100 g mindestens 0,005 Mol tertiären Aminstickstoff enthält und gegebenenfalls

25 d) weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen durch Abmischung der Einzelkomponenten herstellt und anschließend, gegebenenfalls unter Formgebung, durch Wärmezufuhr und/oder unter Ausnutzung der Reaktionswärme der sofort ablaufenden Polyurethanbildungsreaktion auf mindestens 60° C erwärmt und die Aushärtung unter Trimerisierung eines Teils der im Ausgangsgemisch vorliegenden Isocyanatgruppen zu Ende führt.

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 272 563 (BAYER) * Ansprüche 1-4; Seite 5, Zeilen 6-21; Seite 7, Zeilen 5-16; Seite 7, Zeile 38 - Seite 8, Zeile 3 * ---	1-4	C 08 G 18/70 C 08 G 18/58 C 08 G 18/00 C 08 G 18/08
A	DE-A-3 600 764 (BAYER) * Ansprüche 1,2; Seiten 30-63 * ---	1	
A	US-A-4 614 786 (A.B. GOEL et al.) * Ansprüche 1,2; Zusammenfassung; Spalte 1, Zeilen 43-61; Spalte 3, Zeilen 16-30 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 08 G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 23-02-1990	Prüfer VAN PUYMBROECK M.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			